

|                     |  |
|---------------------|--|
| Requested document: | <a href="#">JP2003002692 click here to view the pdf document</a> |
|---------------------|--|

## METHOD FOR PRODUCING GLASS SUBSTRATE WITH METAL ELECTRODE

Patent Number:

Publication date: 2003-01-08

Inventor(s): FUJIMINE SATORU; SHIBUYA KOICHI; MANABE TSUNEO

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent: ☐ [JP2003002692](#)

Application Number: JP20010181865 20010615

Priority Number(s): JP20010181865 20010615

IPC Classification: C03C17/36; C03C8/14; H01J9/02; H01J11/02

EC Classification: [C03C8/24](#), [C03C17/36](#), [G02B6/122P](#), [G02B6/34B6](#), [H01J9/02](#), [Y01N10/00](#)

Equivalents: ☐ [WO02102733](#)

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a glass substrate with metal electrodes, in which the reliability of a plasma display panel is not deteriorated even though linear silver electrodes are covered with a dielectric layer comprising B2 O3 -containing glass with low-melting. **SOLUTION:** At least two metal electrodes 2 are formed on the glass substrate 1 containing an alkali metal oxide of 1 mol% or more, inorganic substance powder layers 3a, 3b containing  $\geq 50$  mass % low-melting glass powder are laminated thereon so as to cover a part of the each electrode 2 and fired, wherein the B2 O3 content of the low-melting glass powder contained within the uppermost inorganic substance powder layer 3b is lower than 40 mol%, and the thickness of the inorganic substance powder layer 3b is determined such that the thickness of a sintered compact obtained by firing the inorganic substance powder layer 3b becomes  $3 \mu\text{m}$  or more.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2692

(P2003-2692A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | キーワード(参考)   |
|---------------------------|-------|---------|-------------|
| C 0 3 C                   | 17/36 | C 0 3 C | 4 G 0 5 9   |
|                           | 8/14  |         | 4 G 0 6 2   |
| H 0 1 J                   | 9/02  | H 0 1 J | F 5 C 0 2 7 |
|                           | 11/02 |         | B 5 C 0 4 0 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-181865(P2001-181865)

(22) 出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 藤峰 哲

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 渋谷 幸一

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭

硝子株式会社内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

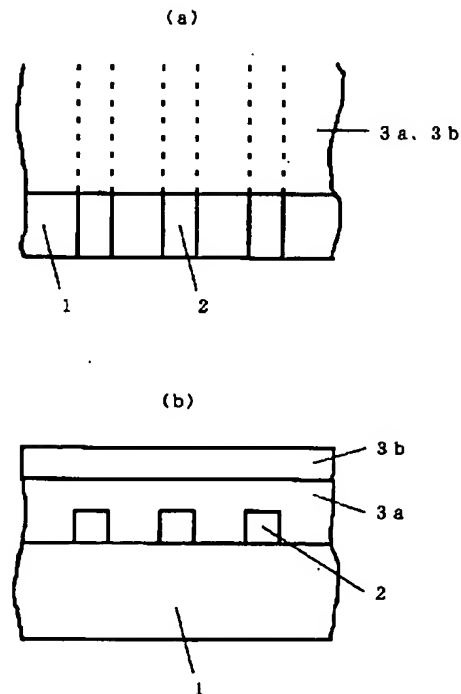
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極付きガラス基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $B_2O_3$  含有低融点ガラスを含有する誘電体層によって線状銀電極を被覆してもプラズマディスプレイパネルの信頼性が低下しない金属電極付きガラス基板の製造方法の提供。

【解決手段】 アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板1上に2以上の金属電極2を形成し、金属電極2の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3a、3bを積層し、焼成する方法であって、最上層の無機物粉末層3bに含有されている低融点ガラス粉末の  $B_2O_3$  含有量が40モル%未満であり、無機物粉末層3bを焼成して得られる焼成体の厚さを  $3\mu m$  以上とすべく無機物粉末層3bの厚さが決められている方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、該2以上の金属電極の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を2層以上積層し、焼成して金属電極付きガラス基板を製造する方法であって、金属電極から最も離れている最上層の無機物粉末層に含有されている低融点ガラス粉末の $B_2O_3$ 含有量が40モル%未満であり、該最上層の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さを $3\mu m$ 以上とするべく該最上層の無機物粉末層の厚さが決められていることを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項2】前記2層以上積層された無機物粉末層を焼成して得られ、前記2以上の金属電極の各一部を被覆する誘電体層の比誘電率が1以下である請求項1に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項3】最上層の無機物粉末層に含有される低融点ガラス粉末が、下記酸化物基準のモル%表示で、

|   |          |
|---|----------|
| $B_2O_3$  | 0～40%未満、 |
| $SiO_2$   | 0～60%、   |
| $PbO$   | 0～50%、   |
| $Bi_2O_3$   | 0～25%、   |
| $ZnO$   | 0～30%、   |
| $Al_2O_3$   | 0～20%、   |
| $MgO+CaO+SrO+BaO$   | 0～30%、   |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$  | 0～30%、   |
| から本質的になり、 $PbO+Bi_2O_3+ZnO$ が30～75%である請求項1または2に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。 |          |

【請求項4】2層以上積層された無機物粉末層のうち、最上層の無機物粉末層を除く無機物粉末層に含有されている前記低融点ガラス粉末の $B_2O_3$ 含有量がいずれも40モル%以上である請求項1、2または3に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項5】 $B_2O_3$ 含有量が40モル%以上である低融点ガラス粉末が、下記酸化物基準のモル%表示で、

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| $B_2O_3$                          | 40～70%、 |
| $SiO_2$                           | 0～60%、  |
| $PbO$                             | 0～50%、  |
| $Bi_2O_3$                         | 0～25%、  |
| $ZnO$                             | 0～30%、  |
| $Al_2O_3$                         | 0～20%、  |
| $MgO+CaO+SrO+BaO$                 | 0～30%、  |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$                | 0～30%、  |
| から本質的になる請求項4に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。 |         |

【請求項6】金属電極が質量百分率表示で50%以上の銀を含有する請求項1～5のいずれかに記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の前面基板等に使用される、銀電極等の金属電極付きガラス基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】PDPの前面板(表示面)に使用されるガラス基板の表面には通常、ITO(スズがドーパされた酸化インジウム)等の透明電極が線状に多数形成され、それらの上に線状銀電極が形成される。該線状銀電極は、低融点ガラス粉末を主成分として含有する無機物粉末層を焼成して得られる誘電体層によって被覆される。該被覆は線状銀電極間の電気絶縁のために、また、PDPのプラズマ放電を安定化させるために行われるものであるが、線状銀電極の配線部分については前記被覆は行われず、線状銀電極が露出している。

【0003】前記低融点ガラスとして、従来、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系、 $Bi_2O_3-B_2O_3$ 系等の $B_2O_3$ 含有低融点ガラスが使用されており、その $B_2O_3$ 含有量は40モル%未満であった。これは、理由は不明であるが、 $B_2O_3$ 含有量が約40モル%以上である低融点ガラスを使用すると前記誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性が低下することがあり、その結果、PDPの信頼性が低下するおそれがあったからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年PDPの消費電力を少なくするために、前記誘電体層の比誘電率 $\epsilon$ を低下させることが望まれており、該誘電体層の主成分である低融点ガラスについては、その $\epsilon$ を1以下とすることが望まれている。なお、 $B_2O_3$ 含有量が40モル%未満である従来の $B_2O_3$ 含有低融点ガラスの $\epsilon$ は典型的には1.2～1.5である。

【0005】 $B_2O_3$ 含有低融点ガラスの $\epsilon$ を低下させるためには $B_2O_3$ 含有量の増大が有効であることが知られているが、一方、 $B_2O_3$ 含有量を約40モル%以上になると前述のようにPDPの信頼性が低下するおそれがあった。

【0006】本発明は、 $\epsilon$ が1以下である誘電体層によって線状銀電極を被覆しても、PDPの信頼性低下のおそれが小さい金属電極付きガラス基板の製造方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、該2以上の金属電極の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を2層以上積層し、焼成して金属電極付きガラス基板を製造する方法であって、金属電極から最も離れている最上層の無機物粉末層に含有

されている低融点ガラス粉末の $B_2O_3$ 含有量が40モル%未満であり、該最上層の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さを $3\mu m$ 以上とするべく該最上層の無機物粉末層の厚さが決められていることを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法を提供する。

【0008】本発明者は、 $B_2O_3$ を40モル%以上含有する低融点ガラスの粉末を用いて線状銀電極を被覆した場合に起るとされている前記線状銀電極間の電気絶縁性低下が、次のようなメカニズムにより生じると考え、本発明に至った。

(1)  $B_2O_3$ を40モル%以上含有する低融点ガラス粉末を主成分とする無機物粉末層を焼成して線状銀電極を被覆する際に、低融点ガラスからホウ酸が揮散する。

(2) 該揮散したホウ酸は線状銀電極間のガラス基板表面に付着する。

【0009】(3) 一方、ガラス基板中のアルカリ金属は空气中に存在する水分の影響でガラス基板から溶出し、前記付着したホウ酸と反応してアルカリ金属ホウ酸塩を生成する。

(4) 隣合う線状銀電極間に直流電圧を印加すると、前記アルカリ金属ホウ酸塩中に線状銀電極から銀が溶出し枝状の銀溶出体(以下銀樹という。)が生成する。

(5) 隣合う線状銀電極から生成した銀樹が接触することにより該隣合う線状銀電極間の電気絶縁性が低下する。

【0010】次に、上記メカニズムを想到するに至った経緯を説明する。表1の $B_2O_3$ から $K_2O$ までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調合、混合し、該混合された原料を白金坩堝に入れて $1200^\circ C$ で60分間溶解し熔融ガラスとした。次にこの熔融ガラスを流し出し、冷却後アルミナ製ボールミルを用いて粉碎しガラス粉末とした(例A~G)。

【0011】例A~Gのガラス粉末の軟化点(単位:  $^\circ C$ )およびホウ酸揮散量(単位:  $\mu g/cm^3$ )を以下のようにして測定した。結果を表1に示す。軟化点: 昇温速度 $10^\circ C/分$ の条件で示差熱分析(DTA)を行って測定した。

【0012】ホウ酸揮散量: ガラス粉末を、直径 $12mm$ 、高さ $5mm$ の円柱状に成形し、これを内径 $30mm$ 、高さ $8mm$ のアルミナ製円筒状容器内に入れた。次に、該容器上部をアルミナ板で塞いで容器内部を密閉状

態として、表1の焼成温度の欄に示す温度(単位:  $^\circ C$ )に30分間保持して焼成した。冷却後、前記アルミナ板の容器内部側の面に付着したホウ酸の質量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法によって測定した。結果は、前記焼成によって得られたガラスの質量と、アルキメデス法によって別に測定したガラスの密度とから求めた前記ガラスの体積によって前記付着したホウ酸の $B_2O_3$ 換算質量を除いたもので表示する。

【0013】次に、各ガラス粉末 $100g$ を、 $\alpha$ -テルピネオールにエチルセルロースを質量百分率表示で15%溶解させたビヒクル $25g$ と混練しガラスペーストとした。得られたガラスペーストを、図2に示すような銀電極付きガラス基板に塗布し、 $120^\circ C$ で10分間乾燥後、前記焼成温度の欄に示す温度に30分間保持して焼成した。この焼成によって得られた焼成体(誘電体層)の厚さは $22\sim 25\mu m$ であった。

【0014】図2において、1はガラス基板、2は銀電極であり、図2の点線で示す部分にガラスペーストを塗布した。ガラス基板1は、厚さが $2.8mm$ 、大きさが $4cm \times 4cm$ であるガラス板である。そのモル%表示の組成は、 $SiO_2$  66.5%、 $Al_2O_3$  4.7%、 $Na_2O$  4.8%、 $K_2O$  4.4%、 $MgO$  3.4%、 $CaO$  6.2%、 $SrO$  4.7%、 $BaO$  3.6%、 $ZrO_2$  1.7%、であり、また、ガラス転移点 $T_g$ は $626^\circ C$ 、 $50\sim 350^\circ C$ における平均線膨張係数 $\alpha$ は $83 \times 10^{-7}/^\circ C$ である。

【0015】銀電極2は、厚さが $5\mu m$ 、幅が $0.5mm$ の線状電極からなる櫛形状のもの2個が対向するように形成されている。隣合う線状電極の中心線間距離は $2mm$ である。また、図2の点線で示す部分の大きさは $1cm \times 3cm$ である。

【0016】次に、焼成された各ガラス基板を、対向する櫛形状電極間に $140V$ の直流電圧を印加した状態で、温度が $85^\circ C$ 、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出した。前記取り出したガラス基板の誘電体層には、各線状電極から隣合う線状電極に向って伸びる枝状のものが多数認められた。該枝状のものを前記銀樹と考え、その長さ(単位:  $mm$ )を測定した。結果を表1の銀樹の欄に示す。

【0017】

【表1】

| 例                              | A    | B    | C    | D    | E    | F   | G   |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15   | 26   | 24   | 7    | 33   | 50  | 58  |
| SiO <sub>2</sub>               | 45   | 29   | 17   | 43   | 15   | 15  | 14  |
| PbO                            | 33   | 34   | 0    | 40   | 0    | 20  | 0   |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   | 11  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7    | 6    | 1    | 7    | 3    | 4   | 1   |
| MgO                            | 0    | 0    | 2    | 3    | 0    | 0   | 0   |
| CaO                            | 0    | 0    | 2    | 0    | 2    | 0   | 0   |
| SrO                            | 0    | 0    | 2    | 0    | 0    | 0   | 0   |
| BaO                            | 0    | 5    | 2    | 0    | 0    | 11  | 16  |
| ZnO                            | 0    | 0    | 38   | 0    | 31   | 0   | 0   |
| Li <sub>2</sub> O              | 0    | 0    | 4    | 0    | 6    | 0   | 0   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0    | 0    | 4    | 0    | 10   | 0   | 0   |
| K <sub>2</sub> O               | 0    | 0    | 4    | 0    | 0    | 0   | 0   |
| 軟化点                            | 550  | 570  | 560  | 560  | 540  | 580 | 590 |
| 焼成温度                           | 550  | 560  | 560  | 580  | 560  | 580 | 580 |
| ホウ酸揮散量                         | 3    | 6    | 6    | 0    | 6    | 23  | 35  |
| 銀樹                             | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.6 | 1.8 |

【0018】以上のことから、次のように考えた。

(a) ホウ酸揮散量が $6\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば銀樹の長さが0.1mm未満であり前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。

(b) 例G、HのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量とホウ酸揮散量のデータを用いてホウ酸揮散量が $6\mu\text{g}/\text{cm}^3$ となるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を求めると39モル%であった。すなわち、ガラス粉末のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が39モル%以下であれば前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。逆に、該B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が40モル%以上では前記線状銀電極間の絶縁性低下が起るおそれがある。これは、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が40モル%未満である低融点ガラスを使用すると誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性低下が起りにくい、という従来の経験に基づく知見を裏付けるものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明でいう低融点ガラス粉末とは軟化点が650℃以下であるガラスの粉末である。その軟化点は典型的には520～620℃である。また、該軟化点をガラス基板のT<sub>g</sub>から減じた値は30℃以下であることが好ましい。低融点ガラス粉末の $\alpha$ からガラス基板の $\alpha$ を減じた値は $-15\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim+5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

【0020】低融点ガラス粉末、特に後述する最上層の無機物粉末層以外の無機物粉末層が含有する低融点ガラス粉末の $\epsilon$ は、PDPの消費電力を低減させるために1以下であることが好ましく、より好ましくは10以下、特に好ましくは9以下である。低融点ガラス粉末は、後述する焼成時等において金属電極、透明電極等と反応しないものであることが好ましい。

【0021】PDPの前面板に使用される金属電極付き

ガラス基板の製造に本発明を適用する場合について図1を用いて説明する。なお、本発明はこれに限定されない。図1において、1はガラス基板であり、2はガラス基板1に2以上形成されている線状の金属電極であり、3a、3bはいずれも低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層である。(a)は平面図であり、(b)は(a)において金属電極2が無機物粉末層3a、3bによって被覆されている部分の断面図である。なお、図1では、ガラス基板1と金属電極2の間に通常形成されるITO等の透明電極は省略されている。

【0022】ガラス基板1はアルカリ金属酸化物(以下R<sub>2</sub>Oという)を1モル%以上含有するガラスからなり、通常、T<sub>g</sub>は550～620℃、 $\alpha$ は $80\times 10^{-7}\sim 90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、厚さは1～3mmである。前記ガラスとして、通常、SiO<sub>2</sub>系ガラス、たとえばソーダライムシリカガラス等のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O-R' O系ガラス(R' Oはアルカリ土類金属酸化物)が用いられる。

【0023】ガラス基板1上には、まずITO等の透明電極が、たとえば次のようにして形成される。すなわち、スパッタリング法、真空蒸着法等によってガラス基板1の表面全面に成膜後、感光性レジストを塗布し、マスクを通して露光し、現像してレジストパターンを形成する。次に、レジストのない部分をエッチングして線状にパターンニング後レジストを除去して線状の透明電極がガラス基板1上に形成される。典型的には、該線状透明電極の厚さは0.1～0.3 $\mu\text{m}$ 、幅は50～200 $\mu\text{m}$ 、隣合う線状の透明電極の中心線間距離は100～400 $\mu\text{m}$ である。

【0024】ガラス基板1の上に形成された前記透明電極の上に、線状の金属電極2が形成される。金属電極2は通常、金属粉末と感光性樹脂等からなる感光性金属ペーストを印刷し、フォトマスクを介して露光し、現像した後、焼成して形成される。典型的には、該線状の金属電極2の厚さは4~10 $\mu$ m、幅は30~150 $\mu$ m、隣合う線状の金属電極2の中心線間距離間隔は100~400 $\mu$ mである。なお、金属電極2の形状は線状に限定されない。

【0025】金属電極2は、金、銀、銅、アルミニウム等の金属またはこれらの合金からなる。通常は、金属電極付きガラス基板またはPDPの製造に際して行われる各種焼成または熱処理において安定であり、また導電性が高く比較的安価である銀が好んで使用される。金属電極2は、質量百分率表示で50%以上の銀を含有することが好ましく、典型的には銀のみからなる。

【0026】次に、金属電極2の各一部(図1(a)において点線で示されている部分)の上に、それらを被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3aを形成する。無機物粉末層3aを焼成して得られる焼成体の厚さは典型的には20~40 $\mu$ mである。

【0027】なお、前記各一部以外の金属電極2の各部分(図1(b)において実線で示されている部分)は配線のために露出されるべき部分、すなわち、無機物粉末層3aおよび後述する無機物粉末層3bのいずれによっても被覆されない部分である。前記配線のために露出されるべき部分の長さは典型的には2~3cmである。

【0028】無機物粉末層3aが含有する低融点ガラス粉末の $B_2O_3$ 含有量は40モル%以上であることが好ましい。40モル%未満では前記焼成体の $\epsilon$ が大きくなるおそれがある。より好ましくは45モル%以上である。また、 $B_2O_3$ 含有量は好ましくは70モル%以下である。70モル%超では耐水性が低下するおそれがある。より好ましくは60モル%以下である。

【0029】前記 $B_2O_3$ 含有量が40モル%以上である低融点ガラス粉末として、下記酸化物基準のモル%表示で本質的に、

|                    |         |
|--------------------|---------|
| $B_2O_3$           | 40~70%、 |
| $SiO_2$            | 0~60%、  |
| $PbO$              | 0~50%、  |
| $Bi_2O_3$          | 0~25%、  |
| $ZnO$              | 0~30%、  |
| $Al_2O_3$          | 0~20%、  |
| $MgO+CaO+SrO+BaO$  | 0~30%、  |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | 0~30%、  |

からなることが好ましい。以下各成分についてモル%表示を用いて説明する。

【0030】 $B_2O_3$ はガラスの軟化点を下げ、ガラスを安定化し、かつ $\epsilon$ を下げる成分であり、必須である。4

0%未満では $\epsilon$ が高くなる、または軟化点が高くなる。70%超では耐水性が低くなる。 $SiO_2$ は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり60%まで含有してもよい。60%超では軟化点が高くなる。

【0031】 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $ZnO$ はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるためにそれぞれ50%、25%、30%まで含有してもよい。また、これらの含有量の合計 $PbO+Bi_2O_3+ZnO$ は10~50%であることが好ましい。10%未満では軟化点が高くなる。50%超では $\epsilon$ が高くなる。

【0032】 $Al_2O_3$ は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり20%まで含有してもよい。20%超では軟化点が高くなる。 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ および $BaO$ はいずれも必須ではないが、ガラスを安定化させるために合計で30%まで含有してよい。30%超ではガラス化が困難になる。

【0033】 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるために合計で30%まで含有してよい。30%超では $\alpha$ が大きくなりすぎる、または電気絶縁性が低下するおそれがある。前記好ましい低融点ガラス粉末は本質的にこれら成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

【0034】無機物粉末層3aは、低融点ガラス粉末を必須成分として含有し、その質量百分率表示の含有量は50%以上である。無機物粉末層3aは前記低融点ガラス粉末以外の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。たとえば、本発明をPDPの背面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合には、そのような成分として白色耐熱顔料、黒色耐熱顔料、セラミックスフィラー等が挙げられる。また、後述するガラスペースト、グリーンシート等にする場合は樹脂、溶剤等が添加され混合される。

【0035】前記金属電極2の各一部の上に、それらを被覆するように無機物粉末層3aを形成する方法としては、たとえば次のようにガラスペーストとして塗布する方法が挙げられる。すなわち、低融点ガラス粉末をエチルセルロース等の樹脂、および、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート等の溶剤と混練してガラスペーストとし、スクリーン印刷、ブレードコート等により塗布する。ガラスペーストの質量百分率表示組成は、典型的には、低融点ガラス粉末60~80%、樹脂1~10%、溶剤10~30%、である。

【0036】無機物粉末層3aの上に、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3bが積層される。無機物粉末層3bは金属電極2から最も離れている最上層の無機物粉末層である。無機物粉末層3aの上に無機物粉末層3bを形成する方法としては、たとえば前記ガラスペーストとして塗布する方法が挙げられる。

【0037】無機物粉末層3bの厚さは、無機物粉末層3bを焼成して得られる焼成体の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上となるように決められる。該厚さが $3\mu\text{m}$ 未満では前記ホウ酸揮散量が多くなりすぎるおそれがある。好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。また、前記厚さは典型的には $15\mu\text{m}$ 以下である。

【0038】無機物粉末層3bが含有する低融点ガラス粉末において $\text{B}_2\text{O}_3$ は必須成分ではないが、ガラスを安定化し、また軟化点を下げるために40モル%未満の範囲で含有してもよい。40モル%以上では、後述する焼成時において前記ホウ酸揮散量が多くなりすぎ、隣合う金属電極2間の電気絶縁性が低下するおそれがある。

【0039】無機物粉末層3bが含有し、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含有量が40モル%未満である低融点ガラス粉末は、下記酸化物基準のモル%表示で、

|  |          |
|--|----------|
| $\text{B}_2\text{O}_3$                                       | 0~40%未満、 |
| $\text{SiO}_2$   | 0~60%、   |
| $\text{PbO}$   | 0~50%、   |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$                                      | 0~25%、   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                      | 0~20%、   |
| $\text{ZnO}$   | 0~30%、   |
| $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$                | 0~30%、   |
| $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ | 0~30%、   |

から本質的になり、 $\text{PbO}+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ が30~75%であることが好ましい。以下各成分についてモル%表示を用いて説明する。

【0040】 $\text{B}_2\text{O}_3$ は必須ではないが、ガラスの軟化点を下げ、ガラスを安定化するために40%未満の範囲で含有してもよい。40%以上では前記ホウ酸揮散量が多くなる。好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下である。 $\text{SiO}_2$ は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり60%まで含有してもよい。60%超では軟化点が高くなる。

【0041】 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnO}$ はいずれもガラスの軟化点を下げる成分でありいずれか1種以上を含有しなければならない。 $\text{PbO}+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ が30%未満では軟化点が高くなる。75%超ではガラスが不安定になる。なお、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ の含有量はそれぞれ50%以下、25%以下、30%以下である。

【0042】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり20%まで含有してもよい。20%超では軟化点が高くなる。 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ はいずれも必須ではないが、ガラスを安定化するために合計で30%まで含有してよい。30%超ではガラス化が困難になる。

【0043】 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるために合計で30%まで含有してよい。30%超では $\alpha$ が大きくなりすぎる、または電気絶縁性が低下するおそれがある。前

記好ましい低融点ガラス粉末は本質的にこれら成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

【0044】次に、前記2以上の金属電極2の各一部を被覆するように無機物粉末層3a、3bが積層されたガラス基板1を加熱して、前記無機物粉末層3a、3bを焼成する。該焼成を行う温度はガラス基板1の $T_g$ より低い温度とされ、典型的には $540\sim 620^\circ\text{C}$ であり、その温度に保持される時間は典型的には30~60分間である。なお、無機物粉末層3a、3bには樹脂(バインダ)等が添加されてもよいが、該樹脂を充分分解させるために、前記焼成を行う温度に昇温する前に、典型的には $350\sim 400^\circ\text{C}$ に約30分間保持することが好ましい。

【0045】無機物粉末層3aおよび無機物粉末層3bからなる積層無機物粉末層を焼成して得られる誘電体層の厚さは典型的には $20\sim 50\mu\text{m}$ 、より典型的には $20\sim 25\mu\text{m}$ である。また、該誘電体層の $\epsilon$ は1.1以下であることが好ましい。1.1超ではPDPの消費電力が大きくなるおそれがある。より好ましくは1.0.5以下である。

【0046】図1においては金属電極の上に積層する無機物粉末層は2層であったが、積層する無機物粉末層は3層以上であってもよい。この場合、最上層の無機物粉末層以外の無機物粉末層については前記無機物粉末層3aに関する説明が該当する。ただし、最上層の無機物粉末層以外の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さの合計は、典型的には $15\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0047】また、無機物粉末層を積層する方法として、先にガラスペーストとして塗布する方法を例示したが、この他にたとえばグリーンシートとして貼り付ける方法が挙げられる。

【0048】たとえば2層の無機物粉末層A、Bを、無機物粉末層Bを最上層の無機物粉末層とするべく積層する場合、無機物粉末層Bを構成すべき低融点ガラス粉末B等の無機物粉末を、アクリル等の樹脂、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート等の可塑剤およびトルエン、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の溶剤と混合してスラリーBを作製し、該スラリーBをポリエチレンテレフタレート(PET)等の支持フィルムにダイコート等の方法で塗布し、乾燥して溶剤を除去する。

【0049】次に、無機物粉末層Aを構成すべき低融点ガラス粉末A等の無機物粉末を用いて、スラリーBを作製したと同様にしてスラリーAを作製し、前記支持フィルム上に塗布、乾燥されたスラリーBの上に塗布し、乾燥し、溶剤を除去する。次に、スラリーA、Bが塗布された前記支持フィルムを、金属電極が形成されたガラス基板の所望の部分に貼り付け、その後支持フィルムは剥がされ積層無機物粉末層が前記ガラス基板上に形成される。

【0050】グリーンシートの質量百分率表示組成は、典型的には、低融点ガラス粉末60～80%、樹脂19～39%、可塑剤1～4%、であり、前記支持フィルムとしては通常は離型剤などで表面処理されたものが用いられる。

【0051】以上では、本発明をPDPの前面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合を例にして説明したが、隔壁、蛍光体等が形成されるPDP背面板用金属電極付きガラス基板の製造等にも本発明を適用できる。

【0052】

【実施例】表2および表3の $B_2O_3$ から $CuO$ までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調合、混合し、該混合された原料を白金ルツボに入れて1200℃で60分間溶解し熔融ガラスとした。次にこの熔融ガラ

スを流し出し、冷却して塊状のガラスとし、その一部をアルミナ製ボールミルを用いて粉碎しガラス粉末とした(例1-1～例8)。得られたガラス粉末の軟化点(単位:℃)および $\alpha$ (単位: $10^{-7}/^{\circ}C$ )を表2および表3に示す。なお、 $\alpha$ は塊状のガラスを直径5mm、長さ20mmの棒状に加工し、示差熱膨張計を用いて測定した。

【0053】次に、これらガラス粉末を、エチルセルロース(バイнда)、 $\alpha$ -テルピネオール(溶剤A)またはジエチレングルコールモノブチルエーテルアセテート(溶剤B)と、表2および表3に質量百分率表示で示す割合で混合しガラスペーストとした。

【0054】

【表2】

| 例         | 1-1  | 1-2 | 2-1  | 2-2 | 3-1 | 3-2 | 4-1  | 4-2 |
|-----------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| $B_2O_3$  | 50   | 5   | 40   | 0   | 45  | 10  | 65   | 5   |
| $SiO_2$   | 15   | 55  | 15   | 55  | 15  | 50  | 5    | 52  |
| $PbO$     | 20   | 35  | 22   | 37  | 20  | 32  | 15   | 35  |
| $Al_2O_3$ | 4    | 0   | 12.7 | 0   | 4.5 | 0   | 0    | 0   |
| $MgO$     | 0    | 5   | 0    | 8   | 0   | 8   | 0    | 0   |
| $CaO$     | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0   | 0    | 8   |
| $SrO$     | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0   | 14.5 | 0   |
| $BaO$     | 10.5 | 0   | 10   | 0   | 15  | 0   | 0    | 0   |
| $CeO_2$   | 0    | 0   | 0.3  | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   |
| $CuO$     | 0.5  | 0   | 0    | 0   | 0.5 | 0   | 0.5  | 0   |
| 軟化点       | 580  | 570 | 590  | 580 | 580 | 575 | 600  | 570 |
| $\alpha$  | 75   | 73  | 70   | 73  | 75  | 69  | 70   | 73  |
| ガラス粉末     | 75   | 80  | 70   | 60  | 75  | 60  | 70   | 60  |
| バイнда     | 2    | 3   | 2    | 3   | 2   | 3   | 2    | 3   |
| 溶剤A       | 23   | 32  | 28   | 32  | 23  | 32  | 28   | 32  |
| 溶剤B       | 0    | 5   | 0    | 5   | 0   | 5   | 0    | 5   |

【0055】

【表3】

| 例                              | 5-1  | 5-2 | 6-1  | 6-2 | 6-3 | 7    | 8    |
|--------------------------------|------|-----|------|-----|-----|------|------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 45   | 15  | 50   | 40  | 0   | 50   | 65   |
| SiO <sub>2</sub>               | 15   | 45  | 15   | 15  | 55  | 15   | 5    |
| PbO                            | 25   | 33  | 20   | 22  | 37  | 20   | 15   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4    | 7   | 4    | 13  | 0   | 4    | 0    |
| MgO                            | 0    | 0   | 0    | 0   | 8   | 0    | 0    |
| CaO                            | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 0    |
| SrO                            | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 14.5 |
| BaO                            | 10.5 | 0   | 10.5 | 10  | 0   | 10.5 | 0    |
| CeO <sub>2</sub>               | 0    | 0   | 0    | 0   | 0   | 0    | 0    |
| CuO                            | 0.5  | 0   | 0.5  | 0   | 0   | 0.5  | 0.5  |
| 軟化点                            | 550  | 550 | 580  | 590 | 580 | 580  | 590  |
| α                              | 75   | 68  | 75   | 70  | 73  | 75   | 70   |
| ガラス粉末                          | 75   | 60  | 80   | 60  | 60  | 75   | 75   |
| バインダ                           | 2    | 3   | 2    | 3   | 3   | 2    | 2    |
| 溶剤A                            | 23   | 32  | 18   | 32  | 32  | 23   | 23   |
| 溶剤B                            | 0    | 5   | 0    | 0   | 5   | 0    | 0    |

【0056】次に、先に例A～Gについてしたと同様の方法により銀樹の長さを測定した。すなわち、図2の点線で示す部分に各ガラスペーストを表4および表5の第1層から第3層までの欄に示す順序で塗布した。例1～5においては積層される無機物粉末層は2層（第2層が最上層）、例6においては積層される無機物粉末層は3層（第3層が最上層）であり、いずれも実施例である。例7および例8は無機物粉末層は1層（単層）でありいずれも比較例である。各無機物粉末層を焼成して得られる各焼成体の厚さ（単位：μm）を以下のようにして求めた。結果を表4、5の、厚さ1、厚さ2、厚さ3の欄に示す。

【0057】積層された各焼成体の厚さ：下層の一部を被覆しないように上層を積層した積層焼成体（階段状積層焼成体）を用いて測定した。すなわち、積層焼成体が階段状積層焼成体である以外は銀樹の長さの測定にけると同様に積層焼成体（階段状積層焼成体）を作製し、該積層焼成体の階段状の部分の各段差を測定することにより各焼成体の厚さを求めた。

【0058】次に、表に示す焼成温度（単位：℃）に30分間保持する焼成を行って積層無機物粉末層または単層無機物粉末層を誘電体層とし、先に例A～Gについてしたと同様に、対向する櫛形状電極間に140Vの直流電圧を印加した状態で、温度が85℃、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出して銀樹の長さを測定した（単位：mm）。

【0059】なお、前記誘電体層のεを次のような測定を行って求めた。すなわち、大きさが5cm×7.5cmであるガラス基板上の全面に銀ペーストを塗布し焼成後、前記誘電体層を形成したのと同様にして誘電体層を形成し、該誘電体層について20℃、1MHzにおける

比誘電率を測定した。

【0060】

【表4】

| 例    | 1    | 2    | 3    | 4    |
|------|------|------|------|------|
| 第1層  | 1-1  | 2-1  | 3-1  | 4-1  |
| 厚さ1  | 25   | 22   | 22   | 20   |
| 第2層  | 1-2  | 2-2  | 3-2  | 4-2  |
| 厚さ2  | 5    | 10   | 7    | 10   |
| 第3層  | —    | —    | —    | —    |
| 厚さ3  | —    | —    | —    | —    |
| 焼成温度 | 580  | 580  | 580  | 580  |
| ε    | 9.7  | 10.1 | 10.0 | 9.4  |
| 銀樹   | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

【0061】

【表5】

| 例    | 5    | 6    | 7   | 8   |
|------|------|------|-----|-----|
| 第1層  | 5-1  | 6-1  | 7   | 8   |
| 厚さ1  | 24   | 15   | 29  | 30  |
| 第2層  | 5-2  | 6-2  | —   | —   |
| 厚さ2  | 5    | 7    | —   | —   |
| 第3層  | —    | 6-3  | —   | —   |
| 厚さ3  | —    | 10   | —   | —   |
| 焼成温度 | 550  | 580  | 580 | 590 |
| ε    | 10.3 | 10.4 | 9.6 | 8.0 |
| 銀樹   | <0.1 | <0.1 | 1.5 | 1.8 |

【0062】例1においてはガラスペーストを塗布する方法を用いたが、例1と同じガラス粉末を用いてグリーンシートとして貼り付ける方法も実施した。すなわち、第1層用、第2層用としてそれぞれ例1-1、例1-2

のガラス粉末を使用し、質量百分率表示組成が、ガラス粉末64.2%、ポリブチルメタクリレート16.0%、ジブチルフタレート0.6%、トルエン19.2%となるように調合してボールミルで混合し、第1層用ガラススラリーおよび第2層用ガラススラリーを作製した。

【0063】次に、PETフィルム上に第2層用ガラススラリーを日本シーダースサービス社製バーコーター(ROD No. 8)を用いて塗布し、100℃で1時間乾燥した。次に、該第2層用ガラススラリーの上に第1層用ガラススラリーを同社製バーコーター(ROD No. 30)を用いて塗布し、100℃で1時間乾燥しPETフィルム上にグリーンシートを作製した。

【0064】該グリーンシートをPETフィルムから剥離し、例1と同様に1cm×3cmの部分に貼り付け、580℃に30分間保持する焼成を行なった。得られた誘電体層の厚さは28μmであった。なお、第2層用ガラススラリーを焼成して得られる焼成体の厚さは7μm、第1層用ガラススラリーを焼成して得られる焼成体

の厚さは21μmであった。

【0065】次に、先に例A～Gについてしたと同様に、対向する櫛形状電極間に140Vの直流電圧を印加した状態で、温度が85℃、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出した。銀樹の長さは0.1mm未満であった。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、消費電力が小さく、かつ信頼性の高いPDPを実現できるPDP前面板およびPDP背面板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

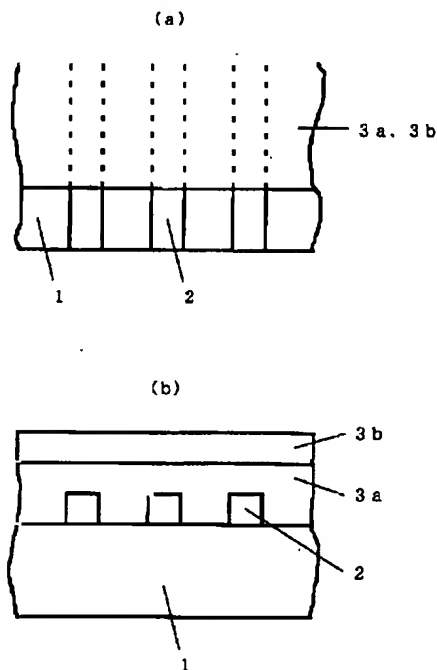
【図1】本発明の金属電極付きガラス基板の製造方法を説明する図。

【図2】銀樹の長さの測定方法を説明する図。

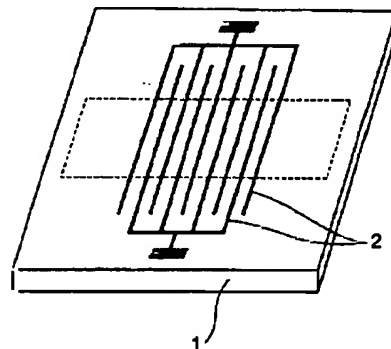
【符号の説明】

- 1 : ガラス基板
- 2 : 金属電極
- 3a : 無機物粉末層
- 3b : 無機物粉末層(最上層)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC11 AC12 AC30 CA01  
CB09 DA01 DA02 DA04 DA05  
DB09 EA02 EA03 EB04 GA02  
GA14 GA15  
4G062 AA09 BB01 DA01 DA02 DA03  
DA04 DA05 DA06 DA10 DB01  
DB02 DB03 DB04 DC01 DC02  
DC03 DC04 DC05 DD01 DE01  
DE02 DE03 DE04 DF01 DF02  
DF03 DF04 DF05 EA01 EA02  
EA03 EA04 EA10 EB01 EB02  
EB03 EB04 EC01 EC02 EC03  
EC04 ED01 ED02 ED03 ED04  
EE01 EE02 EE03 EE04 EF01  
EF02 EF03 EF04 EG01 EG02  
EG03 EG04 FA01 FA10 FB01  
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01  
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01  
GA02 GA03 GA04 GA10 GB01  
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03  
HH05 HH07 HH09 HH11 HH13  
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03  
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03  
KK05 KK07 MM06 NN26 PP01  
PP11  
5C027 AA01 AA05 AA06  
5C040 GD02 GD07 GD09